

10 / 547 440

JC17 Rec'd PCT/PTO 26 AUG 2005

---

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

**Accession Nbr :**

1999-278597 [24]

**Sec. Acc. CPI :**

C1999-081988

**Title :**

Purification of formaldehyde from hemi-formal pyrolysis

**Derwent Classes :**

A41 E17

**Patent Assignee :**

(FARH ) HOECHST AG  
(TICO-) TICONA GMBH  
(TICN ) TICONA GMBH

**Inventor(s) :**

ROSENBERG M; SCHWEERS E; SIEVERS W


**Nbr of Patents :**


8


**Nbr of Countries :**


23


**Patent Number :**

 DE19747647 A1 19990506 DW1999-27 C07C-047/04 8p \*  
AP: 1997DE-1047647 19971029

 WO9921818 A1 19990506 DW1999-25 C07C-047/04 Ger  
AP: 1998WO-EP06443 19981012  
DSNW: CA JP PL RU US  
DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

 EP1042267 A1 20001011 DW2000-52 C07C-047/04 Ger  
FD: Based on WO9921818  
AP: 1998EP-0954394 19981012; 1998WO-EP06443 19981012  
DSR: DE FR GB

 JP2001521016 W 20011106 DW2002-03 C07C-047/04 23p  
FD: Based on WO9921818  
AP: 1998WO-EP06443 19981012; 2000JP-0517930 19981012

 US6414196 B1 20020702 DW2002-48 C07C-045/00  
FD: Based on WO9921818  
AP: 1998WO-EP06443 19981012; 2000US-0530441 20000525

10/547440

JC17 Rec'd PC/PID 26 AUG 2005

US20020193639 A1 20021219 DW2003-03 C07C-045/00  
FD: Div ex US6414196  
AP: 2000US-0530441 20000525; 2002US-0135543 20020430

EP1042267 B1 20030903 DW2003-60 C07C-047/04 Ger  
FD: Based on WO9921818  
AP: 1998EP-0954394 19981012; 1998WO-EP06443 19981012  
DSR: DE FR GB

DE59809516 G 20031009 DW2003-70 C07C-047/04  
FD: Based on EP1042267; Based on WO9921818  
AP: 1998DE-5009516 19981012; 1998EP-0954394 19981012; 1998WO-EP06443 19981012

**Priority Details :**

1997DE-1047647 19971029

**IPC s :**

C07C-045/00 C07C-047/04 B01D-001/22 C07C-047/045 C07C-047/058

**Abstract :**

DE19747647 A

NOVELTY - The production of pure formaldehyde comprises pyrolysis of a hemi-formal in a vaporizer, passing the resulting formaldehyde vapor through the condensed liquid at the base of the vaporizer, feeding the liquid and the vapor through a cooled tube under the vaporizer to form a falling film and taking off vapor at the other end of the tube.

DETAILED DESCRIPTION - An after-purification process, especially for pyrolysis gas, for the production of pure formaldehyde, comprises

- (a) pyrolysis of a hemiformal in a vaporizer,
- (b) passing the resulting formaldehyde vapor through the condensed liquid at the bottom of the vaporizer,
- (c) taking off the condensed liquid through a cooled outlet tube at the bottom of the vaporizer so that the liquid runs off as a falling film on the inside wall of the tube,
- (d) passing the formaldehyde vapor in parallel flow through the cooled outlet tube, and
- (e) taking off the formaldehyde vapor at the far end of the outlet tube.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for an apparatus for this process, comprising a vaporizer (1) with a coolable outlet tube (5) at the base and a take-off outlet (11) for the vapor formed in the vaporizer.

USE - For the production of pure formaldehyde.

ADVANTAGE - A simple, low-cost method in which pyrolysis and further purification are carried out in the same piece of equipment with minimal loss of formaldehyde, enabling the production of high-purity formaldehyde gas with a methanol content of less than 40 ppm.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - thin-film evaporator; 1

107547440  
JC17 Rec'd PCY/PTD 26 AUG 2005

hemi-formal inlet; 3  
outlet tube; 5  
coolant inlet; 7  
coolant outlet; 9  
take-off for high- purity formaldehyde gas; 11  
hemi-formal recycle; 13  
evaporator sump 15(Dwg.1/1)

**Manual Codes :**

CPI: A01-E09 E10-D03A E10-D03B E11-Q01

**Update Basic :**

1999-24

**Update Equivalents :**

1999-25; 2000-52; 2002-03; 2002-48; 2003-03; 2003-60; 2003-70

**Update Equivalents (Monthly) :**

2002-01; 2002-07; 2003-01; 2003-09; 2003-10

**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C07C 47/04, 47/058, B01D 1/22</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/21818</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Mai 1999 (06.05.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06443</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1998 (12.10.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 47 647.3 29. Oktober 1997 (29.10.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B43, D-65451 Kelsterbach (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEVERS, Werner [DE/DE]; Inselsbergstrasse 9, D-65929 Frankfurt am Main (DE). SCHWEERS, Elke [DE/DE]; Hauptstrasse 55, D-69812 Bad Soden (DE). ROSENBERG, Michael [DE/DE]; Flachsweg 9, D-65527 Niedernhausen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR PREPARING PURE FORMALDEHYDE

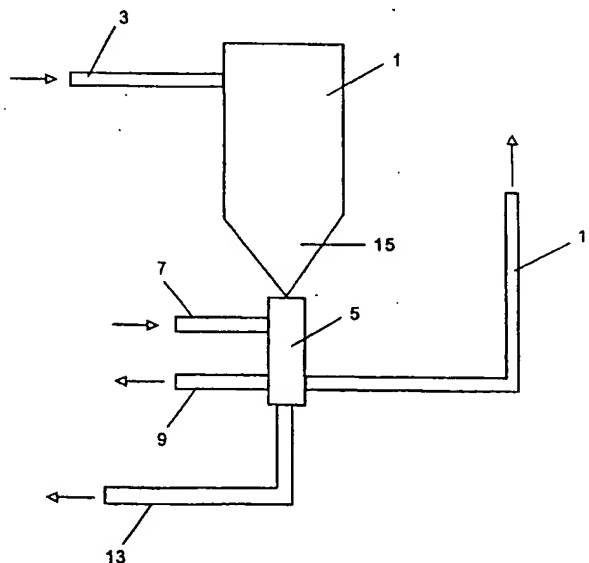
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON REINEM FORMALDEHYD

(57) Abstract

A process and device are disclosed for subsequently purifying gases, in particular pyrolysis gases, and for preparing pure formaldehyde. Hemiformal is pyrolysed in an evaporator, the resulting formaldehyde vapour is led through a liquid component condensed in the bottom region of the evaporator, the liquid component condensed as a falling film on the inner wall of the evaporator is discharged through a cooled outlet pipe arranged in the bottom region of the evaporator and the formaldehyde vapour is discharged in the same direction through the cooled outlet pipe. The liquid component and the formaldehyde are separately recovered at the end of the outlet pipe away from the evaporator.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Nachreinigung insbesondere von Pyrolysegasen zur Herstellung von reinem Formaldehyd, wobei Hemiformal in einem Verdampfer pyrolysiert, der entstehende Formaldehyddampf durch einen im Bodenbereich des Verdampfers gesammelten, kondensierten flüssigen Bestandteil geleitet, der kondensierte flüssige Bestandteil als an der Innenwand befindlicher Fallfilm durch ein gekühltes, im Bodenbereich des Verdampfers angeordnetes Auslaßrohr abgeleitet und der Formaldehyddampf im Gleichstrom durch das gekühlte Auslaßrohr geleitet wird und am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres der flüssige Bestandteil und der Formaldehyd getrennt abgezogen werden.



# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

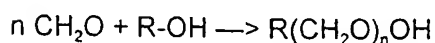
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von reinem Formaldehyd

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Nachreinigung insbesondere von Pyrolysegasen zur Herstellung von reinem Formaldehyd.

Zur Herstellung technischer Kunststoffe (Polyacetale, Polyoxymethylen) wird hoch reiner Formaldehyd benötigt. Die Qualität des produzierten, möglichst hochmolekularen Kunststoffes hängt neben den gewählten Polymerisationsbedingungen in erster Linie von der Reinheit des gasförmigen Formaldehyd ab. Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol bekannt (z.B. Oxidation im Formox-Prozeß, oxidative Dehydrierung, direkte Dehydrierung von Methanol), die Formaldehyd in flüssiger (wäßriger) oder gasförmiger Phase liefern. Unabhängig vom Phasenzustand (gasförmig oder flüssig) fällt Formaldehyd niemals als reiner Stoff, sondern im Gemisch mit Wasser und anderen Nebenprodukten an. Sowohl für die anionische als auch die kationische Polymerisation wird jedoch gasförmiger Formaldehyd benötigt, der nur minimale Mengen an für die jeweilige Polymerisation schädlichen oder störenden NebenkompONENTEN enthalten darf.

Für die Herstellung von hoch reinem, gasförmigem Formaldehyd sind die sogenannten Hemiformalverfahren bekannt. In diesen Verfahren reagiert wäßriger Formaldehyd (ca. 40 - 70 Gew.-% Wasser) mit einem Alkohol unter Bildung von Hemiformalen; z.B. mit Cyclohexanol unter Bildung von Cyclohexyl-Hemiformalen und evtl. Polyformalen. Die Reaktion sieht wie folgt aus:



Die verwendeten Alkohole sollten keine reaktiven Gruppen wie Carbonyl-, Nitro- oder Amin-Gruppen enthalten, die unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können. Es können ein- oder mehrwertige Alkohole eingesetzt werden, deren Siedepunkt vorteilhaft deutlich über dem von Wasser liegt. Vorteilhaft ist Cyclohexanol.

Das Hemiformal-Gemisch kann destillativ von Wasser getrennt werden, wobei die über Kopf gehenden Brüden nach Kondensation ein Zweiphasengemisch aus Wasser und Cyclohexanol bilden. Das Sumpfprodukt ist das gewünschte Hemiformal mit geringen Mengen an Wasser, Methanol, Methylformiat und anderen Nebenprodukten.

Das Hemiformal wird nach der Nebenproduktabtrennung thermisch bei 1 bis 1,5 bar und 120 bis 180°C gespalten (Pyrolyse, Thermolyse). Die entstehenden Formaldehyddämpfe werden, wenn noch nicht genügend arm an Nebenprodukten, in einer weiteren Prozeßstufe nachgereinigt. Hier sind zur Abtrennung von Methanol und Wasser sowohl Waschverfahren (Gas strömt entgegen Fallfilm) als auch Prä-Polymerisationsverfahren bekannt. Bei den Waschverfahren wird die Absorptionsfähigkeit von bestimmten Alkoholen ausgenützt (unter Inkaufnahme nennenswerter Formaldehydverluste) und bei den Prä-Polymerisationsverfahren wird ausgenützt, daß bei Polymerisation von Formaldehyd an kalten Oberflächen, wie in der RU 262 45 42 oder der DD 124 92 48 beschrieben, oder kalten Flüssigkeiten, wie in der DE 115 94 20 beschrieben, ein verstärktes Abtrennen von Nebenkomponten beobachtet werden kann (unter Inkaufnahme der damit einher gehenden Feststoffproblematik). Bei der Prä-Polymerisation werden durch die spontane Bildung niedermolekularen Polymers dem Reaktionsmedium durch die entstehenden Endgruppen Wasser und andere Komponenten entzogen.

Üblicherweise wird die Pyrolyse in einem Verdampfer, z.B. einem Fallfilmverdampfer, durchgeführt. Die Formaldehyddämpfe werden oben am Verdampfer abgezogen. Danach werden die Dämpfe im Gleich- oder Gegenstrom durch Rohre gedrückt, an deren Innenwandung ein Rieselfilm aus beladenem Cyclohexyl-Hemiformal abläuft. Der Rieselfilm ist meist kalt (0 bis 50°C), und absorbiert die störenden Nebenprodukte (z.B. Methanol, Wasser und Methylformiat), aber auch Formaldehyd, was zu quantitativen Verlusten in Höhe von bis zu 30% des eingesetzten Formaldehyds führt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in der US 284 85 00 oder der US 294 37 01 beschrieben. Es werden meist nur glatte Rohre verwendet, weil andere Geometrien (z.B. Füllkörper- oder Bodenkolonnen) im Falle ungewollter Polymerisation nicht reinigbar sind. Daneben sind auch andere Absorptionsverfahren bekannt, z.B. mit Polyethylenglykolestern aus der GB 221 8089.

Da bei der Pyrolyse auch Polymerisation beobachtet werden kann, sind erhebliche Anstrengungen zur Bewältigung der Feststoffproblematik unternommen worden. So wurden Pyrolyseapparate in Form von Bodenkolonnen entwickelt, die einzeln beheizte Böden, z.T. mit speziellen, beheizbaren Geometrien, enthalten und beispielsweise in der DD 254 847, der DE 521 33 oder der DD 124 98 46 beschrieben sind. Zur Nachreinigung wurden Verfahren entwickelt, in denen im Fallfilmverdampfer ein beheizter Rotor eingesetzt wird, offenbart in der DD 333 11 91. Um den Prä-Polymerisationseffekt gezielt auszunützen, wurden Tieftemperaturapparaturen (-20°C) entwickelt, in denen zwei beheizbare Schnecken ineinandergreifen und entstehenden Feststoff austragen, bekannt aus der DD 124 92 48.

Um die Nebenprodukte, die in der Cyclohexyl-Hemiformal-Lösung enthalten sind, aus der Flüssigkeit abzutrennen, wurden neben den oben erläuterten Destillationsverfahren auch Adsorptionsverfahren entwickelt, z.B. mit



Ionentauschern zur Adsorption von Ameisensäure und Methylformiat, offenbart in der DD 118 64 53, der IT 119 61 75 oder der IT 311 87 47.

Um die Nebenproduktbildung bei der Pyrolyse, die oft bei hohen Temperaturen von 150 bis 180°C durchgeführt wird, zu vermindern, sind Verfahren bekannt, bei denen Salze in die Cyclohexyl-Hemiformal-Lösung zugegeben werden. Durch die Salzzugabe kann die Bildung hochsiedender Stoffe zurückgedrängt werden, bekannt aus der US 670 50 98 oder der US 670 051 00; andererseits treten Probleme mit Salzverkrustungen auf Wärmetauschern u.a. auf.

Zur Nachreinigung des gasförmigen Formaldehyds ist beispielsweise aus der JP 413 70 54, der DE 305 17 55 oder der IT 318 49 00 auch ein Verfahren bekannt, in dem Wasser adsorptiv aus dem Gasgemisch mit Trockenperlen oder anderen Adsorptionsmitteln (Silicagel, Zeolithe) abgetrennt wird. Auch bei diesem Verfahren ist der Formaldehydverlust sehr hoch, da Formaldehyd auf Adsorptionsmitteln dieser Art adsorbiert wird.

Grundsätzlich entscheidend für eine optimale Pyrolyse sind Temperatur und Druck. Der für die Hemiformalbildung vorgesehene Alkohol sollte deshalb einen genügenden Siedetemperaturabstand zur Pyrolysetemperatur haben.

Alle diese bekannten Verfahren zur Nachreinigung von gasförmigem Formaldehyd weisen jedoch den Nachteil eines erhöhten apparativen Aufwandes infolge einer zum Teil sehr komplizierten konstruktiven Gestaltung mit verschiedenen gekoppelten Vorrichtungen auf, sowie hohe Formaldehydverluste und zum Teil auch unbefriedigend hohe Restverunreinigungen.

Vor diesem Hintergrund ist es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Nachreinigung insbesondere von Pyrolysegasen zur Herstellung von

reinem Formaldehyd zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile überwindet, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Nachreinigung insbesondere von Pyrolysegasen zur Herstellung von reinem Formaldehyd, aufweisend die Verfahrensschritte:

- Pyrolysieren von Hemiformal in einem Verdampfer,
- Leiten des entstehenden Formaldehyddampfes durch den im Bodenbereich des Verdampfers gesammelten, kondensierten flüssigen Bestandteil,
- Ableiten des kondensierten flüssigen Bestandteils durch ein gekühltes, im Bodenbereich des Verdampfers angeordnetes Auslaßrohr, so daß der kondensierte flüssige Bestandteil als Fallfilm an der Innenwandung des gekühlten Auslaßrohres abfließt,
- Leiten des Formaldehyddampfes im Gleichstrom durch das gekühlte Auslaßrohr,
- Abziehen des Formaldehyddampfes am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres, und
- Abziehen des kondensierten flüssigen Bestandteils am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres.

Obgleich dieses Verfahren mit jedem beliebigen Verdampfer durchgeführt werden kann, wird vorteilhafter Weise in einem Dünnschichtverdampfer pyrolysiert. Die dabei entstehenden Dämpfe werden erfindungsgemäß nicht mehr am oberen Ende des Verdampfers, also über Kopf, abgezogen, sondern in dem als Sumpf bezeichneten Bodenbereich des Verdampfers zusammen mit dem kondensierten flüssigen Bestandteil ausgeschleust. Von diesem im Bodenbereich des Verdampfers angeordneten Sumpf geht ein gekühltes Auslaßrohr ab, in dem zum einen der kondensierte flüssige Bestandteil als Fallfilm an der Innenwandung des Auslaßrohres abfließt, wobei hier beim Pyrolysieren von Hemiformal hauptsächlich aus Alkohol, z.B. Cyclohexanol, besteht. Zum anderen wird der entstandene

Formaldehyddampf, vorzugsweise im Gleichstrom, durch das gekühlte Auslaßrohr geleitet und am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres abgezogen.

Durch den am unteren Ende des Verdampfers in dessen Sumpfbereich ausgeschleusten und im Gleichstrom zum Fallfilm des Alkohols durch das gekühlte Auslaßrohr geleiteten Formaldehyddampf wird sowohl der Fallfilm im Verdampfer als auch der im Auslaßrohr stabilisiert, wobei insbesondere im Verdampfer dabei die Neigung zum Schäumen deutlich verringert wird. Durch eine Gleichstromfahrweise wird darüber hinaus das Mitreißen von Alkoholtröpfchen deutlich verringert, was den Einsatz von Tröpfchenabscheidern oder Kondensatoren im Gegensatz zur Gegenstromfahrweise weitgehend erübrigt.

Die Nebenproduktabtrennung bzw. Nachreinigung findet hier bereits im Sumpf bzw. im Sumpfproduktaustrag des Dünnschichtverdampfers statt. Hier sind dann bei hoher Temperatur Gas und Flüssigkeit in direktem Kontakt, wobei die Temperatur dabei noch nahe der Pyrolysetemperatur ist, die im allgemeinen zwischen 100 und 200°C liegt, vorteilhaft zwischen 145 und 165°C, so daß keine Hemiformale gebildet werden, aber andererseits bereits Nebenkomponenten physikalisch absorbiert werden. Die Übergangszone zwischen dem heißen Verdampfer und dem kalten Auslaßrohr ist extrem kurz, wobei die Temperatur des gekühlten Auslaßrohres im allgemeinen zwischen -20°C und +40° C liegt, vorteilhaft zwischen 0 und 20°C. Das kalte Auslaßrohr dient der Feinreinigung, wobei das Auslaßrohr im allgemeinen im wesentlichen kurz ist, um die Formaldehydverluste klein zu halten. Schließlich sind auch die Formaldehydverluste durch Absorption geringer, da der Verfahrensdruck im Vakuumbereich liegt, vorteilhaft zwischen 600 und 900 mbar, so daß der Partialdruck von Formaldehyd kleiner 1 bar ist.

In einer Weiterbildung ist es auch möglich, den kondensierten flüssigen Bestandteil mit einer Fördervorrichtung in das Auslaßrohr zu fördern.

In einer anderen Weiterbildung ist es auch möglich, einen Teilstrom des kondensierten flüssigen Bestandteils, der arm an Nebenkomponenten (z. B. Trioxan) ist, aus dem Bodenbereich des Verdampfers abzuführen, während der andere Teilstrom des kondensierten flüssigen Bestandteils durch das gekühlte, im Bodenbereich des Verdampfers angeordnete Auslaßrohr geleitet wird, nach Durchströmen des Auslaßrohres einen höheren Anteil an Nebenkomponenten (z. B. Trioxan) enthält und am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres abgezogen wird. Auf diese Weise ist es möglich, die beiden flüssigen Teilströme gemäß ihres unterschiedlichen Gehalts an Nebenkomponenten an unterschiedlichen Stellen des Prozesses weiter zu verwenden.

Es ist weiterhin möglich, zwischen der Pyrolysezone und dem Abzug des kondensierten flüssigen Bestandteils, der arm an Nebenkomponenten ist, eine Kühlzone anzubringen, die bei so hohen Temperaturen betrieben wird, daß nur ein Teil des nach Abspaltung von Formaldehyd aus dem Hemiformal entstandenen, verdampften Alkohols, z.B. Cyclohexanol, kondensiert wird. Auf diese Weise lassen sich in vorteilhafter Weise höhere Temperaturen bei der Pyrolyse einstellen, um höhere Abspaltraten an Formaldehyd aus dem Hemiformal zu erzielen und gleichzeitig einen genügend großen Strom an kondensiertem flüssigen Bestandteil, der arm an Nebenkomponenten ist, für die Abnahme zur Verfügung zu haben.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Nachreinigung insbesondere von Pyrolysegasen zur Herstellung von reinem Formaldehyd weist erfindungsgemäß ein in einem Bodenbereich eines Verdampfers anordbares Auslaßrohr auf, wobei das Auslaßrohr vorzugsweise kühlbar ist und einen Abzug zum Abziehen der im Verdampfer gebildeten Dämpfe aufweist.

Damit wird eine besonders einfache und damit kostengünstige Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens zur Verfügung gestellt, da hier gegenüber den bisher bekannten Verfahren in einer Vorrichtung Alkoholdampf rückkondensiert werden kann. Bei den bisher bekannten und oben ausführlich beschriebenen Verfahren sind hierzu jeweils einzelne Vorrichtungen notwendig, nämlich Verdampfer, Fallfilmrohr und ein nachgeschalteter Kondensator zur Rückkondensation mitgerissenen Alkohols. Weiterhin sind hier Pumpen erforderlich, die Alkohol zur Erzeugung eines Fallfilmes in die Nachreinigungsvorrichtung bzw. das Fallfilmrohr fördern.

Wenngleich das kühlbare Auslaßrohr im Bodenbereich eines beliebigen Verdampfers angeordnet werden kann, so wird es doch vorzugsweise im Bodenbereich eines Dünnschichtverdampfers angeordnet. Wenn dann noch der Verdampfer im Bodenbereich vorteilhafter Weise zum Sammeln des kondensierten, flüssigen Bestandteils ausgebildet ist, kann der erzeugte Formaldehyddampf wie beschrieben verfahrensgemäß durch diesen als Sumpf bezeichneten Bereich zur Nachreinigung hindurch geleitet werden.

Der in diesem Sumpf gesammelte kondensierte, flüssige Bestandteil kann dann in das gekühlte Auslaßrohr gefördert werden, wenn gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine Vorrichtung zum Abfließen des kondensierten, flüssigen Bestandteils im Sumpf angeordnet ist. Auf diese Weise läßt sich besonders einfach der Fallfilm an der Innenwandung des gekühlten Auslaßrohres erzeugen und kontinuierlich aufrechterhalten, wodurch die Nachreinigung wesentlich verbessert wird. Gegebenenfalls können die kondensierten flüssigen Bestandteile auch mit einer Fördervorrichtung gefördert werden. Diese Fördervorrichtung kann beispielsweise als Schneckenförderer ausgebildet sein.

Mit dieser Vorrichtung läßt sich der verfahrensgemäß vorgesehene Gleichstrom des Formaldehyddampfes mit dem Fallfilm im gekühlten Auslaßrohr besonders einfach realisieren, wenn vorteilhafter Weise ein Abzug zum Abziehen der Dämpfe am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres angeordnet ist. Schließlich ist auch die Kühlung des Auslaßrohres einfach und problemlos möglich, wenn gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform das Auslaßrohr doppelwandig ausgebildet ist.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Formaldehyd eignet sich für alle bekannten Einsatzgebiete, beispielsweise Korrosionsschutz, Spiegelherstellung, elektrochemische Beschichtungen, zur Desinfektion und als Konservierungsmittel, ebenso als Zwischenprodukt zur Herstellung von Kunststoffen, beispielsweise Polyoxymethylenen, Polyacetalen, Phenolharzen, Melaminen, Aminoplasten, Polyurethanen und Caseinkunststoffen, 1,4-Butanole, alkoholische Formaldehydlösungen, Methylal, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit und Trioxan, zur Herstellung von Farbstoffen, wie Fuchsin, Acridin, zur Herstellung von Düngemitteln sowie zur Behandlung von Saatgut.

Die Erfindung betrifft auch derartig hergestellte Kunststoffe, wie Polyoxymethylen und Polyacetate, Trioxan, Farbstoffe, Düngemittel und Saatgut.

Nachfolgend wird das Verfahren anhand von Beispielen näher erläutert.

Die in den Beispielen pyrolysierten Hemiformallösungen waren Cyclohexyl-Hemiformale. Hierzu wurde gasförmiger Formaldehyd, der als Rohgas im Gemisch mit Inerten aus einer Methanol-Dehydrierung oder aus einer Trioxanspaltung im Labor hergestellt wurde, in einer Bodenkolonne mit Cyclohexanol zur Hemiformalbildung in Kontakt gebracht. Die Lösungen enthielten ca. 200 - 300 g Formaldehyd (als Hemiformal) pro Liter Lösung. Für die Pyrolyse wurde ein

Dünnschichtverdampfer DN50 Rotafilm mit 0,05 m<sup>2</sup> Heizfläche eingesetzt. Wenn das Produkt erfindungsgemäß unten abgezogen wurde, befand sich direkt unterhalb des Produktaustrages des Dünnschichtverdampfers ein Rohr mit 250 mm Länge und 25 mm Innendurchmesser, welches über einen Doppelmantel von außen gekühlt werden konnte. Dieses Rohr enthielt den Fallfilm zur Nachreinigung. Wenn das Produkt wie bisher bekannt am oberen Ende des Dünnschichtverdampfers abgezogen wurde, wurden die Formaldehyddämpfe über einen Schlauch in ein Fallfilmrohr geleitet, um nachgereinigt zu werden.

In den folgenden Beispielen wurde die Gaszusammensetzung mit einem Gaschromatographen gemessen. Da der Gaschromatograph in reiner Formaldehydatmosphäre keine Nebenprodukte messen kann, wurde der dem Gaschromatographen zugeführte Strom mit Stickstoff verdünnt. Entsprechend sind in den u.a. Tabellen die gemessenen und die um die Verdünnung korrigierten Konzentrationswerte angegeben.

Zunächst wurde das erfindungsgemäße Verfahren mit unten abgezogenem Dampf durchgeführt, wobei der Verdampfer bei verschiedenen Drücken und Temperaturen betrieben wurde. Ebenso wurde die Temperatur des gekühlten Auslaßrohres variiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1:

Versuch: FAR01							
Produkt unten abgezogen							
Dünnschichtverdampfer DN50 Rotafilm mit 0,05m <sup>2</sup>							
Fallfilm: Rohrlänge 250 mm							
Feed:	Vol.-Strom:	0,2 l/h					
	Formaldehyd:	240 g/l					
Drehzahl: 900 1/min							
Druck	Temperatur	Formaldehyd-					
Verdampfer	Verdampfer	Temperatur	Dampf Vol.-	Formaldehyd	Wasser	Methanol	Methylformiat
[mbar]	[°C]	Fallfilm [°C]	strom [l/h]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
800	150	20	20	40	2000	20	1000
600	145	0	20	40	1800	15	1000
600	170	-9	17	50	1500	12	2200
korrigiert auf 100% Formaldehyd, da ursprünglich mit Stickstoff verdünnt:							
Druck	Temperatur	Formaldehyd-					
Verdampfer	Verdampfer		Dampf Vol.-	Formaldehyd	Wasser	Methanol	Methylformiat
[mbar]	[°C]		strom [l/h]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
800	150	20	20	100	5000	50	2500
600	145	0	20	100	4500	38	2500
600	170	-9	17	100	3000	24	4400

Es konnten im Produktgas Methanol-Konzentrationen von nur 24 ppm erreicht werden. Gut zu erkennen ist, daß mit fallender Temperatur im Fallfilm besser nachgereinigt wird. Die Nebenproduktbildung im Dünnschichtverdampfer steigt zwar durch den Temperatursprung von 145 auf 170°C an, was aber bei Methanol gut durch das beschriebene Verfahren ausgeglichen wird. Weiterhin kann gezeigt werden, daß der Formaldehydverlust zwischen 20 und 0°C im Fallfilm unerheblich ist (jeweils 20 l/h Produkt). Der Fallfilm sollte also vorteilhaft bei 0 bis 10°C betrieben werden.

Im Beispiel 2 wurde der Dampf entsprechend dem Stand der Technik am Kopf des Dünnschichtverdampfers abgezogen und nicht nachgereinigt. Die Ergebnisse dieses Beispiels sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tab.2:



Versuch: PYR9					
Produkt oben abgezogen					
Dünnschichtverdampfer DN50 Rotafilm mit 0,05m <sup>2</sup>					
Feed:	Vol.-Strom:	0,4 l/h			
	Formaldehyd:	160 g/l			
Drehzahl:	900 1/min				
Druck Verdampfer [mbar]	Temperatur Verdampfer [°C]	Formaldehyd-Dampf Vol.-strom [l/h]	Formaldehyd [%]	Methanol [ppm]	Methylformiat [ppm]
800	154	7,5	70	350	1000
600	144	7,5	70	300	1000
400	125	4	20	250	300
100	125	1	8	300	90
korrigiert auf 100% Formaldehyd, da ursprünglich mit Stickstoff verdünnt:					
Druck Verdampfer [mbar]	Temperatur Verdampfer [°C]	Formaldehyd-Dampf Vol.-strom [l/h]	Formaldehyd [%]	Methanol [ppm]	Methylformiat [ppm]
800	154	7,5	100	500	1429
600	144	7,5	100	429	1429
400	125	4	100	1250	1500
100	125	1	100	3750	1125

Die Methanol-Konzentrationen sind im Bereich von mehreren 100 ppm. Aus diesem Beispiel kann eine optimierte Verfahrensweise für die Pyrolyse gezeigt werden. Bei einem Druck von 600 bis 800 mbar und einer Temperatur von 145 bis 160°C kann das Cyclohexyl-Hemiformal mit maximaler Ausbeute (siehe Formaldehyd-Volumenströme in Tab.2) und niedrigen Nebenproduktanteilen pyrolysiert werden.

In Beispiel 3 wurde das Gas am Kopf des Dünnschichtverdampfers abgezogen und über einen Schlauch in ein 250 mm langes Rohrstück geleitet, welches zuerst auf 20°C und dann auf 0°C gekühlt wurde. Es bildet sich eine schwacher Rieselfilm aus kondensiertem Cyclohexanol aus, der seinerseits einen Nachreinigungseffekt aufweist, siehe Tab.3.

Tab.3:

Versuch: PYR13								
Produkt oben abgezogen								
Dünnschichtverdampfer DN50 Rotafilm mit 0,05m <sup>2</sup>								
Fallfilm: Rohrlänge 250 mm								
Feed:		Vol.-Strom: 0,2 l/h						
		Formaldehyd: 270 g/l						
Drehzahl:		900 1/min						
Druck	Temperatur		Formaldehyd					
Verdampfer	Verdampfer	Temperatur	Dampf Vol.-	Formaldehyd	Wasser	Methanol	Methylformiat	
[mbar]	[°C]	Fallfilm [°C]	strom [l/h]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	
800	145	20	11	35	1500	45	400	
800	145	0	11	35	1500	45	400	
korrigiert auf 100% Formaldehyd, da ursprünglich mit Stickstoff verdünnt:								
Druck	Temperatur		Formaldehyd					
Verdampfer	Verdampfer		Dampf Vol.-	Formaldehyd	Wasser	Methanol	Methylformiat	
[mbar]	[°C]		strom [l/h]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	
800	145	20	11	100	4286	129	1143	
800	145	0	11	100	4286	129	1143	

Im Beispiel 4 wurde das Produkt zwar erfindungsgemäß unten abgezogen, aber dann nicht in ein direkt an den Dünnschichtverdampfer angeflanshtes Fallfilmrohr geleitet, sondern über einen Schlauch in ein separates Rohr geführt. Das 1 m lange und 25 mm im Durchmesser messende Rohr kann von außen gekühlt werden. Die Nachreinigung in diesem als Fallfilmapparat eingesetzten Rohr wurde gemäß der US 294 37 01 betrieben. Hierzu wurde ein beladenes Cyclohexyl-Hemiformal-Gemisch bei 0°C auf den Kopf des Rohres gepumpt, um als Rieselfilm an der Innenwandung des Rohres abzulaufen. Das Gas aus der Pyrolyse wurde im Gegenstrom dazu von unten nach oben durch das Rohr gedrückt. Gemessen wurden die Gaskonzentrationen jeweils direkt nach der Pyrolyse und nach der Nachreinigung, siehe Tab.4.

Tab.4:

Versuch: PYR12				
Produkt unten abgezogen				
Dünnschichtverdampfer DN50 Rotafilm mit 0,05m <sup>2</sup>				
extern aufgebauter Fallfilm: Röhrlänge 1000 mm, DN25, gemäß Patent H25				
Feed:	Vol.-Strom:	0,2 l/h		
	Formaldehyd:	282 g/l		
Drehzahl:	900 1/min			
Druck				
Verdampfer	800 mbar			
Temperatur				
Verdampfer	155 °C			
Temperatur				
Fallfilm	0°C			
	Formaldehyd- Dampf Vol.- strom [l/h]	Formaldehyd [%]	Methanol [ppm]	Methylformiat [ppm]
vor Fallfilm	45	100	150	4500
nach Fallfilm	8	100	360	2000

Die Formaldehydverluste waren enorm hoch. Es wurden ca. 80% des produzierten Formaldehyd zu Hemiformalen umgesetzt. Da der Gasstrom deswegen von 45 l/h auf 8 l/h abnahm, stieg sogar der Methanolgehalt von 150 auf 360 ppm.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird anhand der Figur 1 erläutert, die eine schematische Darstellung zeigt: Abgebildet ist ein Dünnschichtverdampfer 1, der am oberen Ende eine Hemiformalzuleitung 3 aufweist. Der untere Bereich des Dünnschichtverdampfers 1 ist als Sumpf 15 ausgebildet. Der Sumpf 15 mündet in ein Auslaßrohr 5, welches hier doppelwandig ausgebildet ist und eine Kühlmittelzuleitung 7 sowie eine Kühlmittelableitung 9 aufweist, durch die das Kühlmittel zum Kühlen heran- bzw. abgeführt wird. Am unteren Ende des Auslaßrohres 5 ist weiterhin ein Abzug 11 zum Ableiten des hoch reinen Formaldehydgases angeordnet. Schließlich weist das Auslaßrohr 5 am unteren Ende noch einen Abzug 13 des kondensierten flüssigen Bestandteils auf. Zusätzlich ist ein Abzug 17 für einen Teilstrom des kondensierten flüssigen Bestandteils aus dem Sumpf 15 des Dünnschichtverdampfers 1 angebracht.

Das Hemiformal wird über die Zuleitung 3 dem Dünnschichtverdampfer 1 zugeleitet und pyrolysiert. Dabei sammeln sich im Sumpf 15 die kondensierten flüssigen Bestandteile, hier insbesondere Alkohol, z.B. Cyclohexanol. Dieses wird vom Sumpf 15 in das Auslaßrohr 5 geleitet, wobei es an dessen Innenwandung als Fallfilm abfließt. Ein Teilstrom der kondensierten flüssigen Bestandteile kann über den Abzug 17 entnommen und einem anderen Prozeßschritt zugeführt werden. Die im Verdampfer gebildeten Formaldehyddämpfe werden ebenfalls durch den Sumpf 15 in das Auslaßrohr 5 geleitet und dort im Gleichstrom zum Fallfilm des Alkohols bis zum Abzug 11 geführt. Dort werden sie abgezogen und als hoch reines Formaldehydgas zur Polymerisation weitergeleitet. Der als Fallfilm im Auslaßrohr 5 abgeleitete Alkohol wird durch den Abzug 13 entnommen und einem anderen Prozeßschritt zugeführt. Die Kühlung des Auslaßrohres 5 erfolgt dabei über einen Kühlkreislauf, an den das Auslaßrohr 5 mittels der Kühlmittelzuleitung 7 bzw. der Kühlmittelableitung 9 angeschlossen ist.

Mit dieser beschriebenen Vorrichtung ist es möglich, Pyrolyse und Nachreinigung des erzeugten Formaldehyddampfes in einer Vorrichtung durchzuführen. Damit wird der apparative Aufwand deutlich reduziert, so daß insgesamt die Kosten deutlich reduziert werden. Weiterhin entstehen bei Verwendung dieser Vorrichtung und Anwendung des beschriebenen Verfahrens nur geringe Formaldehydverluste, und es wird eine hohe Gasreinheit erzielt. So wird beispielsweise die Herstellung von gasförmigem Formaldehyd mit Methanolanteilen kleiner 40 ppm möglich.

- Bezugszeichenliste

- 1 Dünnschichtverdampfer
- 3 Hemiformalzuleitung
- 5 Auslaßrohr
- 7 Kühlmittelzuleitung
- 9 Kühlmittelableitung
- 11 Abzug des hochreinen Formaldehydgases
- 13 Abzug des kondensierten flüssigen Bestandteils nach dem Auslaßrohr
- 15 Sumpf
- 17 Abzug des kondensierten flüssigen Bestandteils aus dem Sumpf des Verdampfers

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Nachreinigung insbesondere von Pyrolysegasen zur Herstellung von reinem Formaldehyd, aufweisend die Verfahrensschritte:
  - Pyrolysieren von Hemiformal in einem Verdampfer,
  - Leiten des entstehenden Formaldehyddampfes durch den im Bodenbereich des Verdampfers gesammelten, kondensierten flüssigen Bestandteil,
  - Ableiten des kondensierten flüssigen Bestandteils durch ein gekühltes, im Bodenbereich des Verdampfers angeordnetes Auslaßrohr, so daß der kondensierte flüssige Bestandteil als Fallfilm an der Innenwandung des gekühlten Auslaßrohres abfließt,
  - Leiten des Formaldehyddampfes im Gleichstrom durch das gekühlte Auslaßrohr,
  - Abziehen des Formaldehyddampfes am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres und
  - Abziehen des kondensierten flüssigen Bestandteils am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres.
2. Verfahren zur Nachreinigung von NebenkompONENTEN enthaltenden Pyrolysegasen zur Herstellung von reinem Formaldehyd, aufweisend die Verfahrensschritte:
  - Pyrolysieren von Hemiformal in einem Verdampfer,
  - Leiten des entstehenden Formaldehyddampfes durch den im Bodenbereich des Verdampfers gesammelten, kondensierten flüssigen Bestandteil, der arm an NebenkompONENTEN ist,
  - Gegebenenfalls Vorkühlen des Dampfes, so daß ein Teil des nach Abspaltung von Formaldehyd aus dem Hemiformal vorliegenden, verdampften Alkohols kondensiert wird,
  - Abziehen eines Teils des kondensierten flüssigen Bestandteils, der arm an NebenkompONENTEN ist, aus dem Bodenbereich des Verdampfers,

- Ableiten des anderen Teils des kondensierten flüssigen Bestandteils durch ein gekühltes, im Bodenbereich des Verdampfers angeordnetes Auslaßrohr, so daß dieser Teil des kondensierten flüssigen Bestandteils als Fallfilm an der Innenwandung des gekühlten Auslaßrohres abfließt,
  - Leiten des Formaldehyddampfes im Gleichstrom durch das gekühlte Auslaßrohr,
  - Abziehen des Formaldehyddampfes am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres, und
  - Abziehen des anderen Teils des kondensierten flüssigen Bestandteils, der nach Durchströmen des Auslaßrohres einen höheren Anteil an NebenkompONENTEN enthält, am vom Verdampfer entfernten Ende des Auslaßrohres.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der kondensierte, flüssige Bestandteil von selbst (durch Schwerkraft) in das Auslaßrohr abläuft.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der kondensierte flüssige Bestandteil mit einer Fördervorrichtung in das Auslaßrohr gefördert wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysetemperatur zwischen 100 und 200°C liegt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des gekühlten Auslaßrohres zwischen -20°C und +40°C liegt.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensdruck im Vakuumbereich liegt.

8. Vorrichtung zur Nachreinigung insbesondere von Pyrolysegasen zur Herstellung von reinem Formaldehyd mit einem im Bodenbereich eines Verdampfers (1) anordbaren Auslaßrohr (5), wobei das Auslaßrohr (5) kühlbar ist und einen Abzug (11) zum Abziehen der im Verdampfer (1) gebildeten Dämpfe aufweist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (1) ein Dünnschichtverdampfer ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (1) im Bodenbereich (15) zum Sammeln des kondensierten flüssigen Bestandteils ausgebildet ist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Sammelbereich (15) des Verdampfers (1) eine Vorrichtung zum Fördern des kondensierten flüssigen Bestandteils in das Auslaßrohr (5) angeordnet ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Fördervorrichtung ein Schneckenförderer ist.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Abzug (11) zum Abziehen der Dämpfe am vom Verdampfer (1) entfernten Ende des Auslaßrohres (5) angeordnet ist.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Auslaßrohr (5) doppelwandig ausgebildet ist.
15. Verwendung von nach einem der vorangehenden Ansprüche gereinigten Formaldehyd zur Herstellung von Polymeren, Oligomeren, Farbstoffen und Düngemitteln sowie zur Behandlung von Saatgut.



16. 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyoxymethylen und das Oligomer Trioxan ist.

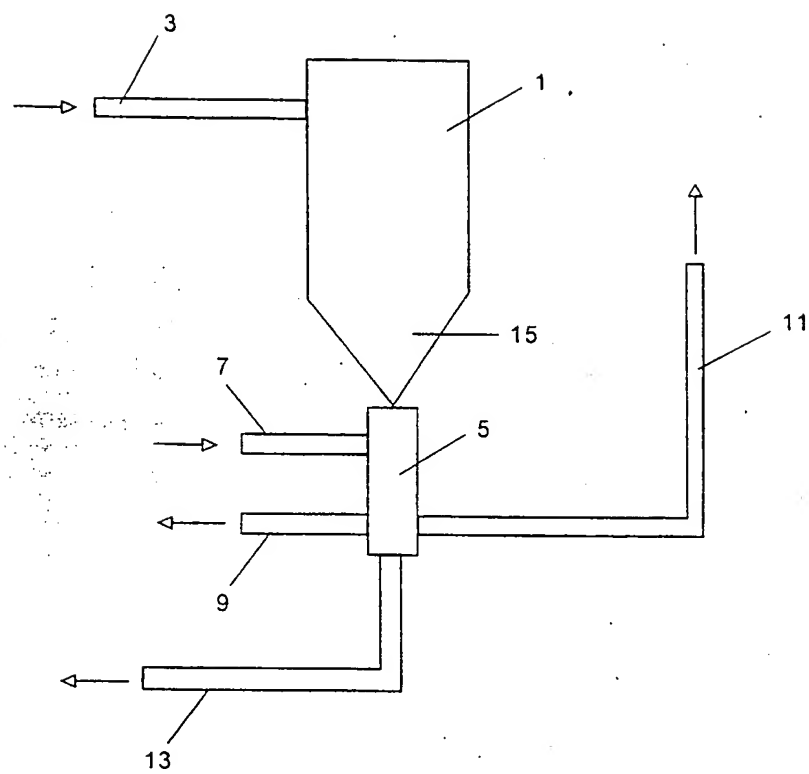


Fig. 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 98/06443

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C47/04 C07C47/058 B01D1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 943 701 A ( DENNIS LIGHT FUNCK ) 5 July 1960 cited in the application see the whole document	1
A	US 2 848 500 A (DENNIS LIGHT FUNCK) 19 August 1958 cited in the application see the whole document	1
A	US 3 331 191 A (ROBERT KAUFHOLD ET AL) 18 July 1967 see the whole document	1
A	DE 12 49 846 B (VEB LEUNA-WERKE) 14 September 1967 see the whole document	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 1999

Date of mailing of the international search report

22/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06443

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>2</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 8719            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class J01, AN 87-133278            XP002093027            &amp; JP 62 074402 A (HATTORI K), 6 April 1987            see abstract            -----         </p>	8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2943701	A	NONE	
US 2848500	A	19-08-1958	NONE
US 3331191	A	18-07-1967	NONE
DE 1249846	B	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06443

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C47/04 C07C47/058 B01D1/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 943 701 A ( DENNIS LIGHT FUNCK ) 5. Juli 1960 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 2 848 500 A (DENNIS LIGHT FUNCK) 19. August 1958 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 3 331 191 A (ROBERT KAUFHOLD ET AL) 18. Juli 1967 siehe das ganze Dokument ---	1
A	DE 12 49 846 B (VEB LEUNA-WERKE) 14. September 1967 siehe das ganze Dokument ---	1
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06443

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>           DATABASE WPI            Section Ch, Week 8719            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class J01, AN 87-133278            XP002093027            &amp; JP 62 074402 A (HATTORI K)            ; 6. April 1987            siehe Zusammenfassung         </p>	8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06443

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2943701      A		KEINE	
US 2848500      A	19-08-1958	KEINE	
US 3331191      A	18-07-1967	KEINE	
DE 1249846      B		KEINE	